

JP11-79702-A

**MACHINE-ASSISTED TRANSLATION (MAT):**

(19) 【発行国】
日本国特許庁 (J P)

(19)[ISSUING COUNTRY]
Japan Patent Office (JP)

(12) 【公報種別】
公開特許公報 (A)

(12)[GAZETTE CATEGORY]
Laid-open Kokai Patent (A)

(11) 【公開番号】
特開平 11-79702

(11)[KOKAI NUMBER]
Unexamined Japanese Patent Heisei 11-79702

(43) 【公開日】
平成 11 年 (1999) 3 月 2
3 日

(43)[DATE OF FIRST PUBLICATION]
March 23, Heisei 11 (1999. 3.23)

(54) 【発明の名称】
メタノールの改質方法

(54)[TITLE OF THE INVENTION]
Modification method of methanol

(51) 【国際特許分類第 6 版】

C01B 3/38

B01J 23/80

38/12

H01M 8/06

(51)[IPC INT. CL. 6]

C01B 3/38

B01J 23/80

38/12

H01M 8/06

【F I】

C01B 3/38

B01J 23/80

38/12

H01M 8/06

M

Z

G

【FI】

C01B 3/38

B01J 23/80

38/12

H01M 8/06

M

Z

G

【審査請求】 未請求

[REQUEST FOR EXAMINATION] No

【請求項の数】 1

[NUMBER OF CLAIMS] 1

JP11-79702-A



【出願形態】 F D

[FORM of APPLICATION] Electronic

【全頁数】 8

[NUMBER OF PAGES] 8

(21) 【出願番号】
特願平 9-255997

(21)[APPLICATION NUMBER]
Japanese Patent Application Heisei 9-255997

(22) 【出願日】
平成 9 年 (1 9 9 7) 9 月 3 日

(22)[DATE OF FILING]
September 3, Heisei 9 (1997. 9.3)

(71) 【出願人】

(71)[PATENTEE/ASSIGNEE]

【識別番号】
000003609

[ID CODE]
000003609

【氏名又は名称】
株式会社豊田中央研究所

[NAME OR APPELLATION]
Incorporated company Toyota Central Research

【住所又は居所】
愛知県愛知郡長久手町大字長湫
字横道 4 1 番地の 1

[ADDRESS OR DOMICILE]
41-1, Yokomichi, Nagakute, Nagakute-cho,
Aichi-gun, Aichi-ken

(72) 【発明者】

(72)[INVENTOR]

【氏名】
長野 進

[NAME OR APPELLATION]
Susumu Nagano

【住所又は居所】
愛知県愛知郡長久手町大字長湫
字横道 4 1 番地の 1 株式会社
豊田中央研究所内

[ADDRESS OR DOMICILE]
41-1, Yokomichi, Nagakute, Nagakute-cho,
Aichi-gun, Aichi-ken Inside of incorporated
company Toyota Central Research

(74) 【代理人】

(74)[AGENT]

【弁理士】

[PATENT ATTORNEY]

JP11-79702-A



【氏名又は名称】

高橋 祥泰

[NAME OR APPELLATION]

Yoshiyasu Takahashi

(57) 【要約】

(57)[ABSTRACT OF THE DISCLOSURE]

【課題】

改質触媒を高活性状態に維持し、長期間に渡り高能率でメタノールの改質を行なうことができるメタノールの改質方法を提供すること。

[SUBJECT OF THE INVENTION]

Maintain modification catalyst in the highly active state, and provide modification method of methanol which can perform modification of methanol by high-efficiency over long period of time.

【解決手段】

改質触媒の存在下で、メタノールの改質反応操作を行なうことにより水素ガスと炭酸ガスとを含有する改質ガスを製造する方法において、上記改質触媒が所定の設定劣化度に達した際には、上記改質触媒に対して空気を供給してその再生を図る再生操作を行ない、その後再び上記改質反応操作を行ない、かかる改質反応操作と再生操作とを繰り返して改質ガスを製造する。

[PROBLEM TO BE SOLVED]

In method of manufacturing reformed gas which contains hydrogen gas and carbon dioxide by performing modification-reaction operation of methanol in the presence of modification catalyst, reproduction operation of supplying air to the above-mentioned modification catalyst when the above-mentioned modification catalyst reached the specified degree of setting degradation, and aiming at the reproduction is carried out, after that, the above-mentioned modification-reaction operation is carried out again, this modification-reaction operation and reproduction operation are repeated, and reformed gas is manufactured.

JP11-79702-A



り返して改質ガスを製造すること
を特徴とするメタノールの改
質方法。

modification-reaction operation is carried out
again, this modification-reaction operation and
reproduction operation are repeated, and
reformed gas is manufactured.

【発明の詳細な説明】

**[DETAILED DESCRIPTION OF THE
INVENTION]**

【0001】

[0001]

【技術分野】

[TECHNICAL FIELD]

本発明は、水素燃料電池、各種
有機化合物の水素化、或いは各
種工業用等に用いられる水素ガ
スを製造するためのメタノール
の改質方法、特にそれに用いる
改質触媒の賦活、再生方法に関
する。

This invention relates to modification method of
methanol for manufacturing hydrogen gas used
for hydrogenation of hydrogen fuel cell and
various organic compounds, or various
industrial etc., activation of modification catalyst
used in particular for it, and the reproduction
method.

【0002】

[0002]

【従来技術】

[PRIOR ART]

メタノール改質方法は、近年、
特に自動車搭載用の水素燃料電
池に適用すべく、種々の研究開
発が行なわれている。メタノール
改質方法は、気相によりメタ
ノールと水とを改質触媒の存在
下で反応させる改質反応操作を
行ない、水素ガスと炭酸ガスと
からなる改質ガスを製造する方
法である。

Various research and development is done in
order to use the methanol-reforming method to
hydrogen fuel cell for automobile loading recent
years in particular.

The methanol-reforming method is method of
manufacturing reformed gas which performs
modification-reaction operation of making
methanol and water reacting in the presence of
modification catalyst according to gaseous
phase, and consists of hydrogen gas and
carbon dioxide.

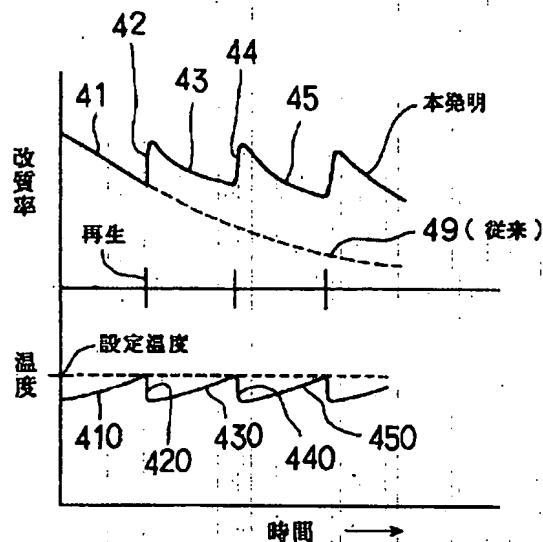
【0003】

[0003]

JP11-79702-A

THOMSON

DERWENT



top vertical axis: quality improvement rate

41-45: This invention

49: (conventionally)

first increment: Reproduction

bottom vertical axis: Temperature

horizontal axis: Time

dotted line: Setting concentration

【特許請求の範囲】

[CLAIMS]

【請求項 1】

改質触媒の存在下で、メタノールの改質反応操作を行なうことにより水素ガスと炭酸ガスとを含有する改質ガスを製造する方法において、上記改質触媒が所定の設定劣化度に達した際には、上記改質触媒に対して空気を供給してその再生を図る再生操作を行ない、その後再び上記改質反応操作を行ない、かかる改質反応操作と再生操作とを繰

[CLAIM 1]

Modification method of methanol wherein, in method of manufacturing reformed gas which contains hydrogen gas and carbon dioxide by performing modification-reaction operation of methanol in the presence of modification catalyst, reproduction operation of supplying air to the above-mentioned modification catalyst when the above-mentioned modification catalyst reached the specified degree of setting degradation, and aiming at the reproduction is carried out, after that, the above-mentioned

JP11-79702-A

THOMSON

DERWENT

そして、上記改質触媒としては、酸化銅 (CuO) と酸化亜鉛 (ZnO) とアルミナ (Al_2O_3) とからなる混合酸化物が用いられている。また、上記改質反応操作は、通常 $200 \sim 300^\circ\text{C}$ で行なわれる。また、上記従来の改質方法においては、一般に上記改質反応操作の初期は改質触媒の活性が大きいために比較的低温度で反応を行ない、活性低下と共に反応温度を上昇させている。

【0004】

【解決しようとする課題】

しかしながら、このような昇温方式を採用すると、高温になるに従って改質触媒の破碎が生じ易く、そのため触媒層に目づまりが発生して、触媒層内の圧力損失が大きくなる。そのため、かかる圧力損失により、生産効率が低下する。また、上記昇温操作に伴い、大きな加熱エネルギーを必要とする。

【0005】

そこで、従来は、かかる生産効率、総合熱効率、それに伴うコストアップを考慮して、適当な段階で改質触媒を交換している。しかし、かかる改質触媒交

And as the above-mentioned modification catalyst, mixed oxide which consists of copper oxide (CuO), zinc oxide (ZnO), and alumina (Al_2O_3) is used.

Moreover, the above-mentioned modification-reaction operation is usually performed at $200 - 300$ degrees C.

Moreover, in the above-mentioned conventional modification method, since initial stage of the above-mentioned modification-reaction operation has the large activity of modification catalyst, it performs reaction by low temperature comparatively, and generally it raises reaction temperature with active decline.

[0004]

[PROBLEM TO BE SOLVED]

However, when such a temperature rise system is adopted, as it is made high temperature, it is easy to produce crushing of modification catalyst, therefore clog occurs in catalyst layer, and pressure loss in catalyst layer becomes bigger.

Therefore, productive efficiency falls by this pressure loss.

Moreover, major heating energy is needed with the above-mentioned temperature rise operation.

[0005]

Then, conventionally, this productive efficiency, comprehensive thermal efficiency, and cost increase accompanying it are considered, and modification catalysts are exchanged in suitable phase.

換のためには、反応タンクからの古い改質触媒の取り出し、清掃、反応タンクへの新しい改質触媒の充填等に長期間を必要とする。また、その間、改質反応操作は全く行なえず、改質ガスを製造することができない。かかる状態では、例えばメタノール改質装置を自動車に搭載して、それから得られる水素ガスを水素燃料電池に使用する場合、自動車使用に大きな障害となる。

【0006】

かかる問題を解決するために、特開昭62-36001号公報では間欠的に燃料ガス、改質ガスと酸素を触媒中に20時間にわたり共存させ、活性を回復する方法を提案している。しかし、この場合には、改質反応中に酸素が共存しても、劣化を止めることはできなかった。これについては、後述の実施例4で示す。

【0007】

また、特開平4-200640号公報では、改質触媒を120℃～650℃にて分子状酸素濃度5モル%以下の雰囲気に付することを提案している。また、特開平9-75734号公報では、改質触媒を(1)水素含有ガスによる前処理、(2)酸素合

However, for this modification-catalyst exchange, long period of time is needed for filling of new modification catalyst to extraction of old modification catalyst from reaction tank, cleaning, and reaction tank etc.

Moreover, modification-reaction operation cannot be performed at all and reformed gas cannot be manufactured in the meantime.

In this state, methanol-reforming apparatus is carried in automobile, for example, and when using hydrogen gas obtained from it for hydrogen fuel cell, it is serious hindrance to automobile use made.

[0006]

In order to solve this problem, in Unexamined-Japanese-Patent No. 62-36001, while catalysing fuel gas, reformed gas, and oxygen, it was made to coexist through 20 hours intermittently, and method of recovering activity is proposed.

However, in this case, even if oxygen coexisted in modification reaction, degradation was not able to be stopped.

About this, it shows in below-mentioned Example 4.

[0007]

Also.

In Unexamined-Japanese-Patent No. 4-200640, it proposes attaching modification catalyst in atmosphere with a molecular oxygen concentration of 5 mol % or less at 120 degree C-650 degree C.

Moreover, pretreatment according modification catalyst to (1) hydrogen-containing-gas at

JP11-79702-A

THOMSON

DERWENT

有ガスによる酸化処理、及び
(3)還元性ガスにより再生処理をすること提案している。しかしながら、上記2者の処理をするには、酸素濃度や水素濃度を規定した特別のガス供給装置をもつ必要が有る。

【0008】

また、上記3つの公報に示される方法においては、いずれの実施例でも、再生処理に、最低10分、ほとんどの場合10～30時間を要している。また、これらの方法は、改質率をガスクロマトグラフなどにより測定するのみであり、劣化度検出手段を有していない。このように、上記方法は、特別のガス供給装置や、再生処理に長時間を要し、容易な劣化度検出手段をもたないため、高い改質率を維持しにくく、自動車用など移動用はもとより、定置用でも使用しにくい。

【0009】

本発明はかかる従来の問題点に鑑みて、改質触媒を高活性状態に維持し、長期間に渡り高能率でメタノールの改質を行なうことができるメタノールの改質方法を提供しようとするものである。

Unexamined-Japanese-Patent No. 9-75734, (2) carry out oxidation treatment by oxygen containing gas, and (3) regenerate by reducing gas are proposed

However, in order to treat said 2 person, there is the need of having special gas feeder which specified oxygen concentration and hydrogen concentration.

[0008]

Moreover, in almost all cases, in method shown by the three above-mentioned gazettes, 10 to 30 hours is required for regeneration process in any Example for at least 10 minutes.

Moreover, it is only measuring quality improvement rate by gas chromatograph etc., and these method does not have the degree detection means of degradation.

Thus, since the above-mentioned method requires long time for special gas feeder and regeneration process and does not have the easy degree detection means of degradation, it is hard to maintain high quality improvement rate, and objects for transfer, such as object for automobiles, cannot use object for station easily from the first, either.

[0009]

This invention tends to maintain modification catalyst in the highly active state in view of this conventional problem, and tends to provide modification method of methanol which can perform modification of methanol by high-efficiency over long period of time.

JP11-79702-A



【0010】

[0010]

【課題の解決手段】

本発明は、改質触媒の存在下で、メタノールの改質反応操作を行なうことにより水素ガスと炭酸ガスとを含有する改質ガスを製造する方法において、上記改質触媒が所定の設定劣化度に達した際には、上記改質触媒に対して空気を供給してその再生を図る再生操作を行ない、その後再び上記改質反応操作を行ない、かかる改質反応操作と再生操作とを繰り返して改質ガスを製造することを特徴とするメタノールの改質方法にある。

【0011】

本発明において最も注目すべき点は、改質触媒が所定の活性度まで劣化した場合には改質触媒に対して空気を供給して、その賦活、再生を図り、その後再び改質反応を行ない、これを繰り返すことである。

【0012】

次に、本発明の作用効果につき説明する。本発明においては、後に詳述するごとく、上記改質反応操作中に改質触媒が劣化し、その活性が所定の設定劣化度に達したときに、改質反応操

【MEANS TO SOLVE THE PROBLEM】

In method of manufacturing reformed gas which contains hydrogen gas and carbon dioxide by performing modification-reaction operation of methanol in the presence of modification catalyst, reproduction operation of supplying air to the above-mentioned modification catalyst when the above-mentioned modification catalyst reached the specified degree of setting degradation, and aiming at the reproduction is carried out, after that, the above-mentioned modification-reaction operation is carried out again, this modification-reaction operation and reproduction operation are repeated, and this invention manufactures reformed gas.

It is in modification method of methanol characterized by the above-mentioned.

[0011]

Point which should be noted most in this invention is supplying air to modification catalyst, when modification catalyst's degrades to specified activity, aiming at the activation and reproduction, performing modification reaction again after that, and repeating this.

[0012]

Next, it illustrates per effect of this invention. In this invention, when modification catalyst degrades in the above-mentioned modification-reaction operation and the activity reaches the specified degree of setting degradation so that it may explain in full detail

JP11-79702-A



作を一旦中止して、改質触媒に対して、空気を供給する再生操作を行なう。これにより、改質触媒は再び当初とほぼ同程度の活性に再生される。

below, modification-reaction operation is once stopped and reproduction operation which supplies air is performed to modification catalyst.

Accordingly, modification catalyst is again regenerated by activity almost comparable as beginning.

【0013】

そこで、再び改質反応操作を行なう。そして、この改質反応操作中に再び上記設定劣化度に達したときには、上記と同様の再生操作を行なう。そのため、改質触媒は、常に高活性状態に維持され、長期間に渡り高能率でメタノールの改質を行なうことができる。

[0013]

Then, modification-reaction operation is performed again.

And when it reaches again in this modification-reaction operation at the above-mentioned degree of setting degradation, reproduction operation similar to the above is performed.

Therefore, modification catalyst is always maintained by highly active state, and can perform modification of methanol by high-efficiency over long period of time.

【0014】

また、改質触媒の存在下で、気相によりメタノールと水とを反応させる改質反応操作を行なうこと又は、メタノールと水と空気とを反応させる改質反応操作を行なうことにより水素ガスと炭酸ガス、又は水素ガスと炭酸ガスと窒素ガスとを含有する改質ガスを製造する方法において、上記改質触媒が所定の設定劣化度に達した際には、上記改質触媒に対して空気を供給してその再生を図る再生操作を行ない、その後再び上記改質反応操

[0014]

Moreover, performing modification-reaction operation of making methanol and water reacting according to gaseous phase is performed in the presence of modification catalyst, or

In method of manufacturing reformed gas which contains hydrogen gas, carbon dioxide or hydrogen gas and carbon dioxide, and nitrogen gas by performing modification-reaction operation of making methanol, water, and air reacting, reproduction operation of supplying air to the above-mentioned modification catalyst when the above-mentioned modification catalyst reached the specified degree of setting

JP11-79702-A



作を行ない、かかる改質反応操作と再生操作とを繰り返して改質ガスを製造するメタノールの改質方法がある。この場合にも上記と同様の効果を得ることができる。

degradation, and aiming at the reproduction is performed, after that, the above-mentioned modification-reaction operation is performed again, and modification method of methanol which repeats this modification-reaction operation and reproduction operation, and manufactures reformed gas is.

Also in this case, effect similar to the above can be acquired.

【0015】

次に、上記改質方法を行なう際の好ましい態様につき、説明する。まず、上記設定劣化度を検出するために、劣化度検出手段を具備することが好ましい。これにより、設定劣化度を自動的に検出することができる。

[0015]

Next, it illustrates about preferable aspect at the time of performing the above-mentioned modification method.

First, in order to detect the above-mentioned degree of setting degradation, it is preferable to comprise the degree detection means of degradation.

Accordingly, the degree of setting degradation can be detected automatically.

【0016】

次に、上記劣化度検出手段としては、温度、CO濃度、メタノール濃度、水素濃度、CO₂濃度、H₂O濃度、ガス流量のいずれか1種類以上を検出する手段が好ましい。また、劣化度検出手段としては、温度、CO濃度、メタノール濃度、水素濃度、CO₂濃度、H₂O濃度、ガス流量のいずれか1種類以上を検出する手段を具備し、かつ改質触媒の入り口側と出口側の比により劣化度を決定する手段を有することが好ましい。

[0016]

Next, as the above-mentioned degree detection means of degradation, temperature, CO concentration, methanol concentration, hydrogen concentration, CO₂ concentration, H₂O concentration, and means to detect any one or more kinds of gas flow rate are preferable.

Moreover, it is preferable to have means by which temperature, CO concentration, methanol concentration, hydrogen concentration, CO₂ concentration, H₂O concentration, and means to detect any one or more kinds of gas flow rate are comprised as degree detection means of degradation, and ratio by the side of entrance of

JP11-79702-A



modification catalyst and outlet decides the degree of degradation.

【0017】

更に、劣化度検出手段としては、温度、CO濃度、メタノール濃度、水素濃度、CO₂濃度、H₂O濃度ガス流量のいずれか1種類以上を検出する手段を具備し、かつ、検出された値を劣化度とし、この劣化度と設定劣化度との比をとり、設定劣化度に達するまでの期間の比例予測に基づいて再生操作の時期を決定する手段を有することが好ましい。

【0017】

Furthermore, as degree detection means of degradation, means to detect any one or more kinds of temperature CO concentration, methanol concentration, hydrogen concentration, CO₂ concentration, and H₂O concentration gas flow rate are comprised, and let value which it detected be the degree of degradation, it is preferable to have means to decide season of reproduction operation based on proportionality estimation of period until it takes ratio of this degree of degradation and the degree of setting degradation and reaches the degree of setting degradation.

【0018】

更に、劣化度検出手段としては、温度、CO濃度、メタノール濃度、水素濃度、CO₂濃度、H₂O濃度、ガス流量のいずれか1種類以上を検出する手段を具備し、改質触媒の入口側と出口側の比と設定値を比較し、設定劣化度に達するまでの期間の比例予測に基づいて再生時期を決定する手段を有することが好ましい。

【0018】

Furthermore, it is preferable to have means to decide reproduction season based on proportionality estimation of period until it comprises temperature, CO concentration, methanol concentration, hydrogen concentration, CO₂ concentration, H₂O concentration, and means to detect any one or more kinds of gas flow rate, as degree detection means of degradation, it compares entrance side of modification catalyst and ratio by the side of outlet with setting value and it reaches the degree of setting degradation.

【0019】

次に、上記改質触媒としては、金属またはコーゼライト系セラミックを担体とし銅、亜鉛、

【0019】

Next, it is preferable to carry modification-catalyst component which makes metal or cordierite system ceramic carrier, and

JP11-79702-A

THOMSON

DERWENT

アルミニウム、クロムのいずれか一つまたは二つ以上の混合酸化物を主成分とする改質触媒成分を担持したものであることが好ましい。

has any one or 2 or more mixed oxide of copper, zinc, aluminum, and chrome as a main component as the above-mentioned modification catalyst.

【0020】

また、改質触媒としては、金属またはコーゼライト系セラミックスを担体とし銅、亜鉛、アルミニウム、クロムのいずれか一つまたは二つ以上の混合酸化物を主成分とする改質触媒物質を担持し、劣化度検出手段として、改質触媒入口側と出口側温度および出口CO濃度を測定し、入口側と出口側の温度に対応した出口CO濃度の設定値と比較し、設定劣化度に達する期間の比例予測に基づき再生時期を決定する方法を採ることが好ましい。この場合には、触媒のシンタリングといった再生不可能な劣化が生じた場合にも出口CO濃度を一定値に保つという効果が得られる。

[0020]

Moreover, modification-catalyst substance which makes metal or cordierite system ceramic carrier, and has any one or 2 or more mixed oxide of copper, zinc, aluminum, and chrome as a main component as a modification catalyst is carried, and it is as degree detection means of degradation, it is preferable to measure modification-catalyst entrance side, outlet side temperature, and outlet CO concentration, and to take method of deciding reproduction season based on proportionality estimation of period which reaches the degree of setting degradation, as compared with entrance side and setting value of outlet CO concentration corresponding to temperature by the side of outlet.

In this case, also when unreproducible degradation of sintering of catalyst arises, effect of maintaining outlet CO concentration at steady value is acquired.

【0021】

次に、本発明において、上記改質触媒の触媒成分としては、例えばCuOとZnOとAl₂O₃とからなる混合酸化物、銅、クロム、亜鉛を担持したものや、それらの酸化物等がある。また、改質触媒の構造としては、触媒

[0021]

Next, in this invention, as catalyst component of the above-mentioned modification catalyst, for example, it consists of CuO, ZnO, and Al₂O₃, and those which carried mixed oxide, copper, chrome, and zinc, those oxides, etc. exist. Moreover, as structure of modification catalyst, there is individually catalyst made by form of

JP11-79702-A

THOMSON

DERWENT

媒層における温度が180～320℃のある設定温度に上昇した時点とする。これは、通常、改質反応操作は180～320℃において行なうため、その改質反応操作温度よりも0.1～140℃高い温度を設定劣化度とするためである。

【0024】

また、上記設定劣化度は、出口CO濃度を測定することによって定めることもできる。この場合には、例えば、CO濃度が0.01～2%の間のいずれかのCO濃度に達した時点を設定劣化度とする。COは、例えば、本発明のメタノール改質方法を低温型燃料電池（固体高分子電解質型燃料電池やリン酸型燃料電池）の水素源として利用する際、燃料電池の電極触媒の被毒物質となるため、できるだけ低く抑える必要がある。

【0025】

本発明の改質方法の後処理として改質ガス中のCOを低減する方法としては、水性ガスシフト反応、またCOを選択的に酸化したり、メタン化する方法がある。しかし、いずれにしても、反応器をコンパクトにし、かつ

reproduction operation.

This degree of setting degradation, for example, it is considered as time of raising to existing fixed temperature with a temperature in catalyst layer of 180 - 320 degrees C.

This is usually for making temperature higher 0.1 - 140 degrees C than the modification-reaction operating temperature into the degree of setting degradation in order to perform modification-reaction operation in 180 - 320 degrees C.

[0024]

Moreover, the above-mentioned degree of setting degradation can also be defined by measuring outlet CO concentration.

In this case, for example, let time of reaching CO concentration in any one of between 0.01 to 2% of CO concentration be the degree of setting degradation.

Since it is poisoning substance of electrode catalyst of fuel cell made when utilizing the methanol-reforming method of this invention as a source of hydrogen of low-temperature-form fuel cell (solid-polymer-electrolyte type fuel cell and phosphoric acid fuel cell), it is necessary to restrain CO as low as possible.

[0025]

As method of reducing CO in reformed gas as a post-processing of modification method of this invention, it is water gas shift reaction, moreover, CO is oxidized selectively or there is the method of carrying out methanization.

However, in order to reduce sufficiently CO concentration which makes reactor compact

JP11-79702-A



燃料電池に供給するCO濃度を十分に低減するためには、改質時において、できるだけCO濃度を低減しておく必要がある。このようにCO濃度を設定劣化度として選択することは、燃料電池システムなどに本発明を適用する際に適当である。

and is supplied anyway to fuel cell, it is necessary to reduce CO concentration as much as possible at the time of modification.

Thus, it is appropriate to choose CO concentration as a degree of setting degradation, when using this invention to fuel cell system etc.

【0026】

また、上記設定劣化度は、改質反応操作時における改質率、即ちメタノールの何%が水素ガスに改質されたかを測定することによって定めることもできる。この場合には、例えば、改質率が80～99.9%の間のいずれかの改質率に達した時点を設定劣化度とする。

[0026]

Moreover, the above-mentioned degree of setting degradation can also be defined by measuring what % of quality improvement rate at the time of modification-reaction operation, i.e., methanol, is modified by hydrogen gas.

In this case, for example, let time of reaching quality improvement rate in any one of between 80 to 99.9% of quality improvement rates be the degree of setting degradation.

【0027】

上記改質率は、触媒出口における、水素濃度、CO₂濃度、メタノール濃度、H₂O濃度、ガス流量のいずれか一つを測定することでも検知できる。即ち、既知であるメタノールと水の供給量とあらかじめ測定しておいた水素濃度、CO₂濃度、メタノール濃度、H₂O濃度、ガス流量のいずれか一つまたは二つ以上の量と、改質率の関係から簡易的に改質率を求めることができる。

[0027]

The above-mentioned quality improvement rate is detectable also by measuring any one of hydrogen concentration in catalyst outlet, CO₂ concentration, methanol concentration, H₂O concentration, and the gas flow rates.

That is, it can search for quality improvement rate in simple from any one or 2 or more amount of methanol which is known, amount of supply of water, and hydrogen concentration measured beforehand, CO₂ concentration, methanol concentration, H₂O concentration and gas flow rate, and relation of quality improvement rate.

【0028】

[0028]

JP11-79702-A

THOMSON

DERWENT

成分単独でペレットやタブレットの形状に作成された単独触媒がある。また、上記改質触媒は、ステンレススチール等の金属をハニカム状等の立体形状に構成した金属担体に、上記混合酸化物等の触媒成分を担持させた担持触媒がある (図4参照)。

pellet or tablet by catalyst-component independent.

Moreover, the above-mentioned modification catalyst has supported catalyst which made metal carrier which formed metals, such as stainless steel, in three-dimensional form of honeycomb etc. carry catalyst components, such as the above-mentioned mixed oxide, (refer to FIG. 4).

【0022】

本発明は、上記単独触媒、担持触媒いずれの場合にも適用することができる。なお、後者の担持触媒は、熱容量が小さいため始動性に優れている。また、反応ガス(メタノール+水のガス)と改質触媒との接触面積が大きく取れるため、生産効率も優れ、また触媒層の単位体積当りの重量も軽量である。また、この場合には改質反応操作時のメタノール基準液空間速度は、例えば2~7/時と大きく、生産性が高い。なお、前者の単独触媒の場合には、上記空間速度は、約0.3~1.0/時と小さい。

[0022]

The above-mentioned individually catalyst and supported catalyst of this invention can be used in any case.

Furthermore, since the latter supported catalyst has small calorific capacity, it is excellent in startability.

Moreover, since contact area of reactive gas (gas of methanol + water) and modification catalyst can take greatly, productive efficiency is also excellent and weight per unit volume of catalyst layer is also lightweight.

Moreover, in this case, methanol reference-standard liquid space velocity at the time of modification-reaction operation is as large as 2 to 7 /h, and its productivity is high.

Furthermore, in the first individually catalyst, the above-mentioned space velocity is as small as about 0.3 - 1.0 /h.

【0023】

上記設定劣化度とは、長時間の改質反応操作中に触媒活性が低下したため上記再生操作を行なう必要が生じた触媒活性度をいう。該設定劣化度は、例えば触

[0023]

Since catalyst activity fell in prolonged modification-reaction operation, the above-mentioned degree of setting degradation means the degree of catalyst activity which needed to perform the above-mentioned

JP11-79702-A



改質反応操作中の温度やCO濃度、又は簡易な改質率による設定劣化度の設定は、温度や各種濃度のいずれか、又はガス流量により検知できるため、応答性に優れている。一方、全てのガス成分を測定して改質率を求める場合には、実質的な改質程度により設定劣化度を設定することができる。

【0029】

次に、上記再生操作における空気の供給は、触媒層におけるガス空間速度を200～800/時とすることが好ましい。なお、この空間速度は、25℃の空気を用いた場合の値である。200/時未満では再生操作に長時間を要し、800/時を越えると、次に示すごとく、改質触媒の表面温度が上昇し過ぎて、改質触媒表面がシンタリング（焼結）を起こして活状能力が低下してしまうおそれがある。後述の実施例では、この範囲で空気供給したが、320℃を越えないならば空気を増量し、反応を早めてもよい。

【0030】

即ち、上記再生操作時には、空

Since setup of temperature and CO concentration during modification-reaction operation, or the degree of setting degradation by simple quality improvement rate is detectable with temperature, various concentration, or gas flow rate, it excels in responsiveness.

On the one hand, when measuring all gas components and searching for quality improvement rate, the degree of setting degradation can be set up according to essential modification level.

[0029]

Next, as for supply of air in the above-mentioned reproduction operation, it is preferable to make gas space velocity in catalyst layer into 200 to 800 /h.

Furthermore, this space velocity is value at the time of using 25-degree C air.

When long time is required for reproduction operation if it is less than 200 /h, and 800 /h is exceeded, as shown in next, surface temperature of modification catalyst rises too much, and there is a risk that modification-catalyst surface may cause sintering (sintering) and active capability may decline.

In the below-mentioned Example, although air supply was carried out in this range, if 320 degrees C is not exceeded, the quantity of air may be loaded, and it may bring reaction forward.

[0030]

That is, at the time of the above-mentioned

JP11-79702-A

THOMSON

DERWENT

気の供給によって、改質触媒の温度が上昇する。これは、改質反応操作中に改質ガスの水素ガスによって一旦Cu等に還元されていた触媒成分が上記空気中の酸素と反応して酸化物に再生され、その時の反応熱によって上昇するためと考えられる。

【0031】

そこで、この改質触媒の温度上昇を検知し、再生操作時における触媒層の温度が一定値に達したところで空気の供給、即ち再生操作を中止する。上記温度の上限は、450℃が好ましく、更に好ましくは320℃である。これよりも、高温になると、改質触媒の表面がシンタリングを起こし、触媒性能が劣化するおそれがある。

【0032】

上記再生操作時における空気の供給は、改質反応操作を中止した直後に行なうことが好ましい。これにより、再生操作を高温下(180～320℃)において、開始することができ、再生操作を効率的に行なうことができる。また、再生操作は、改質反応操作中止後、例えば窒素(N₂)ガスを供給して触媒層中の反応ガス、改質ガスをパージした後、空気を供給すること

reproduction operation, temperature of modification catalyst rises by supply of air.

Catalyst component once reduced by hydrogen gas of reformed gas in modification-reaction operation at Cu etc. reacts with oxygen in the above-mentioned air, oxide is regenerated, and this is considered for raising with reaction heat at that time.

[0031]

Then, temperature rise of this modification catalyst is detected and supply of air, i.e., reproduction operation, is stopped by place where temperature of catalyst layer at the time of reproduction operation reached steady value. 450 degrees C is preferable and, more preferably, upper limit of the above-mentioned temperature is 320 degrees C.

Rather than this, when made high temperature, surface of modification catalyst causes sintering and there is a risk that catalyst property may degrade.

[0032]

As for supply of air at the time of the above-mentioned reproduction operation, it is preferable to carry out immediately after stopping modification-reaction operation.

Accordingly, reproduction operation can be started under high temperature (180 - 320 degrees C), and reproduction operation can be performed efficiently.

Moreover, reproduction operation can also be performed by supplying air after modification-reaction operation stop (for example, after supplying nitrogen (N₂) gas and

JP11-79702-A

THOMSON

DERWENT

により行なうこともできる。この場合には、触媒層に残留した改質ガス又はメタノールの酸化による発熱を柔らげる効果が得られる。また、再生操作を効率に行なうため、空気供給の開始時には触媒層の温度は100～450℃であることが好ましく更に好ましくは180～300℃の範囲である。

[0033]

以上は、改質触媒が所定の設定劣化度に達した際の再生操作について述べたが、本発明のメタノール改質ガスを自動車搭載用の改質装置に適用する場合には、上記再生操作は、例えば夜間等、自動車運転の終了時に短時間行なうこともできる。これにより、翌朝は、常に高活状態の改質触媒による改質反応操作を行なうことができる。また、給油時などシステム停止時に短時間で再生させ、次回始動時には、高活性状態の改質触媒による改質反応操作を行なうこともできる。

[0034]**【発明の実施の形態】****実施形態例1**

本発明の実施形態例にかかるメ

purging reactive gas in catalyst layer, and reformed gas).

In this case, the effect of softening generation of heat by oxidation of reformed gas or methanol which remained to catalyst layer is obtained.

Moreover, in order to perform reproduction operation efficiently, more preferably, range of temperature of catalyst layer being 100 - 450 degrees C at the time of start of air supply is 180 - 300 degrees C preferably.

[0033]

Although above described reproduction operation at the time of modification catalyst reaching the specified degree of setting degradation, when using methanol-reforming gas of this invention to improve for automobile loading, the above-mentioned reproduction operation can also be performed short time at the time of the completion of night etc. and automobile operation.

Accordingly, modification-reaction operation by modification catalyst of high active state can always be performed in the next morning.

Moreover, it can be made to be able to regenerate in a short time at the times of system stop, such as the time of oil supply, and modification-reaction operation by modification catalyst of highly active state can also be performed next time at the time of start-up.

[0034]**[EMBODIMENT OF THE INVENTION]****Embodiment 1**

It illustrates using FIGS. 1-3 per modification

JP11-79702-A

THOMSON

DERWENT

タノールの改質方法につき図 1 ~図 3 を用いて説明する。本例のメタノールの改質方法は、図 2、図 3 に示すごとく、改質触媒 11 の存在下で、気相によりメタノールと水とを反応させる改質反応操作を行なうことにより水素ガスと炭酸ガスとからなる改質ガスを製造する方法である。

[0035]

そして、上記改質反応操作中に上記改質触媒 11 が所定の設定劣化度、例えば設定温度に達した際（図 2）には、上記改質触媒 11 に対して空気を供給してその再生を図る再生操作を行ない、その後再び上記改質反応操作を行ない、かかる改質反応操作と再生操作とを繰り返して改質ガスを製造する。

[0036]

以下、上記改質方法につき、詳細に説明する。まず、図 3 は、上記改質方法に用いるメタノール改質装置の概略説明図である。本装置は、改質触媒 11 を充填した反応タンク 1 と、該反応タンク 1 にポンプ 22、気化器 23、原料パイプ 24 を介して接続した溶液タンク 21 と、

method of methanol concerning Embodiment of this invention.

Modification method of methanol of this example is method of manufacturing reformed gas which consists of hydrogen gas and carbon dioxide, by performing modification-reaction operation of making methanol and water reacting according to gaseous phase, in the presence of modification catalyst 11 as shown in FIG. 2, FIG. 3.

[0035]

And when the above-mentioned modification catalyst 11 reaches in the above-mentioned modification-reaction operation at the specified degree of setting degradation, for example, fixed temperature, (FIG. 2), reproduction operation of supplying air to the above-mentioned modification catalyst 11, and aiming at the reproduction is performed, after that, the above-mentioned modification-reaction operation is performed again, this modification-reaction operation and reproduction operation are repeated, and reformed gas is manufactured.

[0036]

Hereafter, it illustrates in detail about the above-mentioned modification method.

First, FIG. 3 is approximate account figure of methanol-reforming apparatus used for the above-mentioned modification method.

This apparatus has reaction tank 1 filled with modification catalyst 11, solution tank 21 connected to this reaction tank 1 through pump 22, carburetor 23, and raw-material pipe 24,

JP11-79702-A

THOMSON

DERWENT

上記反応タンク 1 に空気パイプ 3 2 を介して接続したブロワー 3 1 とを有する。また、反応タンク 1 の下流側には改質ガスを送出する改質ガスパイプ 1 2、パージパイプ 1 6 を有する。反応タンク 1 は、外壁をヒータ加熱して、改質触媒 1 1 に熱供給する。

and blower 31 connected to the above-mentioned reaction tank 1 through air pipe 32.

Moreover, in downstream side of reaction tank 1, it has reformed-gas pipe 12 and purge pipe 16 which send out reformed gas.

Reaction tank 1 carries out heater heating of the outer wall, and carries out heat supply at modification catalyst 11.

【0037】

また、上記反応タンク 1 内の温度又は CO 濃度など各種濃度、又はガス流量を検出して、上記パイプ 2 2 又はブロワー 3 1 を運転制御するコントローラ 3 を有する。また、該コントローラは反応タンク 1 内に配置した触媒層入口側温度センサ 3 5、触媒層出口側温度センサ 3 6、又は入口側濃度センサ又はガス流量センサ 3 7 出口側濃度センサ又はガス流量センサ 3 8 を有する。

[0037]

Moreover, various concentration, such as temperature or CO concentration in the above-mentioned reaction tank 1, or gas flow rate is detected, and it has controller 3 which carries out operation control of the above-mentioned pipe 22 or blower 31.

Moreover, this controller has catalyst layer entrance-side temperature sensor 35 arranged in reaction tank 1, catalyst layer outlet side thermo sensor 36, entrance-side concentration sensor, gas-flow-rate sensor 37 outlet side concentration sensor, or gas-flow-rate sensor 38.

【0038】

上記改質装置により、上記改質方法を行なう場合につき例示すると、まず反応タンク 1 には溶液タンク 2 1 内のメタノール及び水の混合液 2 0 をポンプ 2 2 により反応タンク 1 内の改質触媒 1 1 に供給する。このとき、上記混合液は約 300℃ に加熱した気化器 2 3 により気化され、原料パイプ 2 4 よりガス状

[0038]

If it illustrates per by the above-mentioned improver when performing the above-mentioned modification method, methanol in solution tank 21 and liquid mixture 20 of water will be first supplied to reaction tank 1 with pump 22 at modification catalyst 11 in reaction tank 1.

At this time, the above-mentioned liquid mixture is vaporized by carburetor 23 heated at about 300 degrees C, and intromission is carried out

JP11-79702-A

THOMSON

DERWENT

態で送入される。反応タンク 1 の外壁は約 290℃に加熱される。そして、触媒層平均温度約 280℃において改質反応操作が行なわれ、水素ガス (H₂) と炭酸ガス (CO₂) とからなる改質ガスは改質ガスパイプ 12 より送出される。

【0039】

このように改質反応操作が行なわれている間に、改質触媒 11 は徐々に劣化していく。そこで、反応タンク 1 内の改質触媒 11 の温度、例えば入口側温度と出口側温度の平均温度が、所定の設定劣化度である例えば 285℃に上昇したことを温度センサ 35、36 がキャッチすると、コントローラ 3 はポンプ 22 を停止する。また、これと共に反応タンク 1 のヒータ加熱を停止し、上記混合液 20 の供給を停止する。これにより、改質反応操作が中止される。次いで、コントローラ 3 はブロワー 31 を作動させて、空気パイプ 32 を介して、反応タンク 1 内に空気を送り再生操作を行なう。再生操作時のガスはパージパイプ 16 より排出する。

【0040】

上記の改質反応操作及び再生操作時における、反応タンク 1 内

in the state of gas from raw-material pipe 24. Outer wall of reaction tank 1 is heated by about 290 degrees C.

And modification-reaction operation is performed in catalyst layer mean temperature of about 280 degrees C, and reformed gas which consists of hydrogen gas (H₂) and carbon dioxide (CO₂) is sent out from reformed-gas pipe 12.

[0039]

Thus, while modification-reaction operation is performed, modification catalyst 11 degrades gradually.

Then, if thermo sensors 35 and 36 catch thing whose temperature of modification catalyst 11 in reaction tank 1, for example, mean temperature of entrance-side temperature and outlet side temperature, is the specified degree of setting degradation and which was raised, for example at 285 degrees C, controller 3 will suspend pump 22.

Moreover, heater heating of reaction tank 1 is suspended with this, and supply of the above-mentioned liquid mixture 20 is stopped. Accordingly, modification-reaction operation is stopped.

Subsequently, controller 3 operates blower 31, sends air in reaction tank 1 through air pipe 32, and performs reproduction operation.

Gas at the time of reproduction operation is discharged from purge pipe 16.

[0040]

Profile of temperature change in reaction tank 1 at the time of the above-mentioned

JP11-79702-A

THOMSON

DERWENT

の温度変化、改質反応操作時の改質率変化の概要を図1に、またその部分拡大説明図を図2に示す。両図に示すごとく、時間と共に改質率が徐々に低下し、改質反応の吸熱量が小さくなり、またこれに伴って反応タンク内の触媒層温度も徐々に上昇する。そして、触媒層温度が設定劣化度として設定した温度（上記285℃）まで上昇したときには上記再生操作を行なう。そして、その後再び改質反応操作を行なう。これにより、図1に示すごとく、改質率は曲線41～45に示すごとく低下、上昇、低下のジグザグ状態を繰り返す。これに伴って、触媒層の温度も曲線410～450に示すごとく、ジグザグ状態を繰り返す。

【0041】

また、図2は、再生操作時における触媒層の温度状態を示している。同図に示すごとく、改質反応操作時に温度は徐々に上昇し、設定劣化度である設定温度に達したときには、上記のごとく、混合液20の供給を停止し反応タンク1のヒータが熱を停

modification-reaction operation and reproduction operation and quality-improvement-rate change at the time of modification-reaction operation is shown in FIG. 1, and the expanded-time-base-sweep explanatory drawing is shown in FIG. 2.

As shown in both figures, quality improvement rate falls gradually with time, and heat energy absorbed of modification reaction becomes smaller, and catalyst layer temperature in reaction tank also rises gradually in connection with this.

And when catalyst layer temperature rises to temperature (the above-mentioned 285 degrees C) set up as a degree of setting degradation, the above-mentioned reproduction operation is performed.

And after that, modification-reaction operation is performed again.

Accordingly, as shown in FIG. 1, quality improvement rate repeats zigzag state of decline, raise, and decline as shown in curve 41-45.

In connection with this, temperature of catalyst layer also repeats zigzag state as shown in curve 410-450.

【0041】

Moreover, FIG. 2 shows temperature state of catalyst layer at the time of reproduction operation.

When temperature rises gradually at the time of modification-reaction operation and fixed temperature which is the degree of setting degradation is reached as shown in this figure, as mentioned above, supply of liquid mixture 20

JP11-79702-A

THOMSON

DERWENT

止して、再生開始温度まで降温させ、空気を供給する。そのため、上記のごとく酸化反応により、触媒層の温度は上昇する。そこで、本例では、触媒層の温度を上限の320℃以下にコントロールしながら再生操作を行う。そして、再生操作の終了後に再び改質反応操作を行なう。上記のようにして、改質反応操作と再生操作を繰り返す。

is stopped, heater of reaction tank 1 stops heat, temperature-fall is carried out to reproduction start temperature, and air is supplied.

Therefore, temperature of catalyst layer rises by oxidation reaction as mentioned above.

So, reproduction operation is performed in this example, controlling temperature of catalyst layer to 320 degrees C or less of upper limit.

And modification-reaction operation is again performed after the completion of reproduction operation.

Modification-reaction operation and reproduction operation are repeated, as mentioned above.

【0042】

なお、図1には、上記再生操作を行なわなかった場合における改質率の低下状態を点線曲線49で示した。また、上例は、改質触媒として、ハニカム状メタル担体にCuO-ZnO-Al₂O₃からなる触媒成分を担持した改質触媒（実施形態例2の図4参照）につき示した。

[0042]

Furthermore, in FIG. 1, decline state of quality improvement rate at the time of not performing the above-mentioned reproduction operation was shown with dotted-line curve 49.

Moreover, lessons was taken for upper example from modification catalyst (refer to FIG. 4 of Embodiment 2) which carried catalyst component which is honeycomb metal carrier made from CuO-ZnO-Al₂O₃ as a modification catalyst, and it was shown.

【0043】

上記より知られるごとく、本発明の改質方法によれば、改質触媒を高活性状態に維持し、高能率でメタノールの改質を行なうことができる。

[0043]

According to modification method of this invention, modification catalyst can be maintained in the highly active state, and modification of methanol can be performed by high-efficiency so that it may be known from the above.

【0044】

[0044]

JP11-79702-A

THOMSON

DERWENT

実施形態例 2

本例は、図 4、図 5 に示すごとく、実施形態例 1 に示した改質装置を用いて改質ガスの製造を行なった具体例につき説明する。まず、改質触媒 11 は、図 4 に示すごとく、メタル担体 5 に触媒成分 10 を担持したものである。メタル担体 5 は多数の平板 51 の間にそれぞれ波板 52 を配置し、両者間を接合したもので、600 セル/平方インチのハニカム構造を呈している。

【0045】

触媒成分 10 は上記平板 51、波板 52 の表面に接着された状態にある。上記メタル担体 5 の平板 51、波板 52 はステンレス鋼板を用いてある。メタル担体に対する触媒成分 10 の担持量は 172 g/リットルである。触媒成分は、約 42 重量% CuO-約 47 重量% ZnO-約 11 重量% Al_2O_3 からなる。改質反応操作に当っては、まず初めに還元ガスにより、触媒層の平均温度 200℃、ガス空間速度 2000/時で、4 時間還元処理を行なった。その後改質反応操作を行なった。

【0046】

改質反応操作においては、メタ

Embodiment 2

This example, as shown in FIG. 4, FIG. 5, it illustrates per which performed manufacture of reformed gas using improver shown in Embodiment 1 example.

First, as shown in FIG. 4, modification catalyst 11 carried catalyst component 10 to metal carrier 5.

Metal carrier 5 arranges corrugated sheet 52 among many flat plates 51, respectively, is what joined between both and presents honeycomb construction of 600 cell / square inch.

[0045]

Catalyst component 10 is in the state where surface of the above-mentioned flat plate 51 and corrugated sheet 52 was attached.

Flat plate 51 of the above-mentioned metal carrier 5 and corrugated sheet 52 have used stainless steel plate.

Burden of catalyst component 10 with respect to metal carrier is 172 g/l.

Catalyst component consists of Al_2O_3 about 42-weight% CuO-about 47-weight% ZnO-about 11weight%.

In modification-reaction operation, reducing gas performed reduction treatment first at mean temperature of 200 degrees C of catalyst layer, and 2000 /h of gas space velocities for 4 hours. After that, modification-reaction operation was performed.

[0046]

In modification-reaction operation, liquid mixture

JP11-79702-A

THOMSON

DERWENT

ノール 47 重量%と水 53 重量%よりなる混合液を、気化器にて気化させ、これを 260 ~ 290℃の触媒層内に、メタノール空間速度 (LHSV-M) = 2 h^{-1} で供給した。改質反応操作により得られた改質ガスの組成は、ガスクロマトグラフにより測定した。また、上記改質反応操作においては、設定劣化度として、触媒層入口側温度 270℃を設定した。

【0047】

そして、触媒層入口側温度が上記設定劣化度である 270℃に上昇した時点で、改質反応操作を中止し、直ちに再生操作を行った。再生操作は約 25℃の空気を 0.2 ~ 0.4 リットル/分、即ち空間速度 400 ~ 800 /時で、触媒層内に供給することにより、10 分間行なった。また、上記再生操作時には、触媒層の温度が 320℃を超えないように、空気供給量を調整した。なお、再生にかかる時間は温度変化から 5 分以内であった。上記再生操作終了後は、再び上記と同じ改質反応操作を行ない、その後同様の再生操作と改質反応操作を繰り返し行なった。

which consists of 47 weight% of methanol and 53 weight% of water was vaporized with carburetor, and this was supplied by methanol space-velocity (LHSV-M) = 2 h^{-1} in 260 - 290-degree C catalyst layer.

Composition of reformed gas obtained by modification-reaction operation was measured by gas chromatograph.

Moreover, in the above-mentioned modification-reaction operation, catalyst layer entrance-side temperature of 270 degrees C was set up as a degree of setting degradation.

[0047]

And when catalyst layer entrance-side temperature rose at 270 degrees C which is the above-mentioned degree of setting degradation, modification-reaction operation was stopped and reproduction operation was performed immediately.

Reproduction operation was performed for 10 minutes by being 400 to 800 /h in 0.2 to 0.4 liter/min, i.e., space velocity, and supplying about 25-degree C air in catalyst layer.

Moreover, at the time of the above-mentioned reproduction operation, air amount of supply was adjusted so that temperature of catalyst layer might not exceed 320 degrees C.

Furthermore, time concerning reproduction was less than 5 minutes from temperature change.

After the above-mentioned reproduction operation completion performed the again same modification-reaction operation as the above, repeated reproduction operation similar after that and modification-reaction operation, and performed them.

JP11-79702-A

THOMSON

DERWENT

【0048】

図5は、上記改質反応操作、再生操作を繰り返し行なった場合における、触媒層使用開始後380～410時間の間の触媒層温度と改質率とを示している。また、同図の上部には、再生操作を行なった時間を矢印で示してある。また、各空気供給時における改質ガス中のCO濃度、触媒層入口側温度は、表1のようであった。

[0048]

FIG. 5 shows catalyst layer temperature and quality improvement rate of 380 to 410 hours after the catalyst layer beginning of using at the time of repeating the above-mentioned modification-reaction operation and reproduction operation, and performing them. Moreover, to upper part of this figure, time which performed reproduction operation is shown by arrow head.

Moreover, CO concentration in reformed gas at the time of each air supply and catalyst layer entrance-side temperature seemed to be Table 1.

【0049】

[0049]

【表1】

[TABLE 1]

(表1)

| 再生時 (時間) | CO濃度 (%) | | 入口側温度 (℃) | |
|-------------|----------|-------|-----------|-----|
| | 再生前 | 再生後 | 再生前 | 再生後 |
| 385 | 0.494 | 0.477 | 270 | 269 |
| 393 | 0.499 | 0.501 | 271 | 270 |
| 401 | 0.535 | 0.513 | 270 | 270 |

Table 1

At the time of reproduction (time)

CO concentration (%)

(Before reproduction, after reproduction),

Entrance-side concentration (degree C)

(Before reproduction, after reproduction)

【0050】

[0050]

JP11-79702-A

THOMSON

DERWENT

同図及び表 1 より知られるごとく、改質反応操作の間、触媒層の温度は約 250～310℃に維持され、また改質率は 95～100%を保持していることがわかる。また、各再生操作後は改質率が向上することがわかる。

【0051】

実施形態例 3

本例は、図 6 に示すごとく、再生操作として、まず窒素ガス(N₂) 1リットル/分で、10分間、触媒層のパージを行ない、その後空気を 0.2～0.4リットル/分、10分間、触媒層に供給し、更に約 12 時間後に再び改質反応操作を行なった例を示している。

【0052】

また、同図の上部には、上記再生操作を行なった時間を矢印で示した。この場合には、設定劣化度として出口 CO 濃度 0.53%を採用している。出口 CO 濃度が 0.53%を越えると上記再生操作を実施した。また、各空気供給時における改質ガス中の CO 濃度、触媒層入口側温度は、表 2 のようであった。

As known in this figure and Table 1, it finds that temperature of catalyst layer is maintained by about 250 - 310 degrees C during modification-reaction operation, and quality improvement rate maintains 95 to 100%.

Moreover, it finds after each reproduction operation that quality improvement rate improves.

【0051】

Embodiment 3

As shown in FIG. 6, as a reproduction operation, this example is 1 liter/min (N₂) of nitrogen gas first, it performs purge of catalyst layer for 10 minutes, after that, supplies air to catalyst layer for 0.2 to 0.4 liter/min, and 10 minutes, and shows example which moreover performed modification-reaction operation again about 12 hours after.

【0052】

Moreover, to upper part of this figure, time which performed the above-mentioned reproduction operation was shown by arrow head.

In this case, 0.53% of outlet CO concentration is adopted as a degree of setting degradation.

When outlet CO concentration exceeded 0.53%, the above-mentioned reproduction operation was implemented.

Moreover, CO concentration in reformed gas at the time of each air supply and catalyst layer entrance-side temperature seemed to be Table 2.

JP11-79702-A



【0053】

[0053]

【表 2】

[TABLE 2]

(表 2)

| 再生時 (時間) | CO濃度 (%) | | 入口側温度 (°C) | |
|-------------|----------|-------|------------|-----|
| | 再生前 | 再生後 | 再生前 | 再生後 |
| 531 | 0.538 | 0.522 | 274 | 275 |
| 540 | 0.533 | 0.520 | 274 | 274 |
| 549 | 0.532 | 0.511 | 274 | 275 |

Table 2

At the time of reproduction (time)

CO concentration (%)

(Before reproduction, after reproduction),

Entrance-side concentration (degree C)

(Before reproduction, after reproduction)

【0054】

同図及び表 2 より知られるごとく、再生操作は N_2 ガスによるパージの後のに行ない、また改質反応操作は再生操作の約 12 時間後に行なっても、高い改質率を長時間維持できることがわかる。また、各再生操作後には、改質率が向上することがわかる。

[0054]

As known in this figure and Table 2, even if it performs reproduction operation after purge by N_2 gas and performs modification-reaction operation about 12 hours after reproduction operation, it finds that high quality improvement rate is maintainable for a long time.

Moreover, after each reproduction operation, it finds that quality improvement rate improves.

【0055】

なお、上記の N_2 ガスは N_2 と CO_2 又は H_2O との混合ガスでもよく、空気中の酸素を原料で

[0055]

Furthermore, mixed gas with N_2 , CO_2 , or H_2O is sufficient as the above-mentioned N_2 gas, and it can also use reformer for transfer easily by

JP11-79702-A

THOMSON

DERWENT

あるメタノールや改質ガス中の水素、COと酸化反応させて除去することにより、移動用改質器でも容易に使用可能である。

oxidizing oxygen in air with methanol which is raw material, hydrogen in reformed gas, and CO, and removing it.

【0056】

実施形態例 4

本例は表 3 に示すごとく、まず実施形態例 2 と同一触媒で同一条件で改質反応を行ない、改質率が 87% まで劣化した状態（表中の 1）の触媒に特開昭 62-36001 にならって、燃料ガスのみを供給して改質反応中に、触媒中に空気を導入した。そして、燃料ガスと改質ガスと酸素（空気）とを触媒中で 30 ～ 50 分間共存させ後、この燃料ガスと改質ガスと酸素（空気）共存下で改質反応した。この場合の改質率、温度を同表に示す（表中の 2 と 4）。そして、空気を止め、燃料ガスのみを供給した場合の改質率、温度を示す（表中の 3 と 5）。

[0056]

Embodiment 4

As shown in Table 3, this example performed modification reaction on the same conditions by the same catalyst as Embodiment 2 first, was learned from catalyst in state (1 of front test) where quality improvement rate degraded to 87% at Unexamined-Japanese-Patent No. 62-36001, supplied only fuel gas, and introduced air in catalyst into modification reaction.

And fuel gas, reformed gas, and oxygen (air) were under catalyst, it was made to coexist for 30 to 50 minutes, and back carried out modification reaction to this fuel gas and reformed gas under oxygen (air) coexistence.

Quality improvement rate in this case and temperature are shown to same table (2 and 4 of front test).

And air is stopped and quality improvement rate at the time of supplying only fuel gas and temperature are shown (3 and 5 of front test).

【0057】

表 3 から明らかなように、燃料ガスと改質ガスと酸素（空気）を触媒中で共存させても再生は起こらず、改質率は回復しない。その後、本発明の再生操作を実施した場合の改質率、温度を同表に示す。改質触媒は、本発明

[0057]

Even if fuel gas, reformed gas, and oxygen (air) are under catalyst and it coexists them as evident from Table 3, reproduction does not take place, and quality improvement rate is not recovered.

After that, quality improvement rate at the time of implementing reproduction operation of this

JP11-79702-A

THOMSON

DERWENT

の再生操作を行なうことにより、活性回復し吸熱反応が活発になり触媒層入口温度は低下し、改質率は改質開始初期と同等の99%以上にまで再生している（表中の6と7）。

invention and temperature are shown to same table.

When modification catalyst performs reproduction operation of this invention, active recovery is carried out, endothermic reaction is active made, catalyst layer inlet-port temperature falls, and quality improvement rate is regenerated even to 99 % or more equivalent to modification start initial stage (6 and 7 of front test).

【0058】

[0058]

【表3】

[TABLE 3]

(表3) 酸素共存下での改質特性と再生の有無

| | 供給物 | LHSV-M h ⁻¹ | ガス温度 (°C) | | 触媒層温度 (°C) | | 反応タンク 壁温 (°C) | 出口CO dry.vol.% | 改質率 (%) |
|---|-----------------------------|---------------------------|-----------|-----|------------|-----|------------------|-------------------|------------|
| | | | 入口 | 出口 | 入口側 | 出口側 | | | |
| 1 | メタノール 水 | 2.0 | 299 | 265 | 294 | 272 | 292 | 0.39 | 87 |
| 2 | メタノール 水 空気; 0.15L/min | 2.0 | 301 | 263 | 325 | 268 | 291 | 0.33 | 86 |
| 3 | メタノール 水 | 2.0 | 299 | 267 | 284 | 273 | 291 | 0.38 | 86 |
| 4 | メタノール 水 空気; 0.28L/min | 2.0 | 241 | 257 | 369 | 260 | 293 | 0.35 | 88 |
| 5 | メタノール 水 | 2.0 | 298 | 265 | 297 | 271 | 290 | 0.40 | 85 |
| 6 | メタノール 水 空気; 0.28L/min | 2.0 | 228 | 266 | 314 | 273 | 290 | 0.53 | 99.8 |
| 7 | メタノール 水 | 2.0 | 300 | 261 | 268 | 272 | 289 | 0.47 | 99.2 |

(Table 3)

Horizontal Heading: Modification property under oxygen coexistence, and reproduction existence, combined provided object, gas temperature (inlet port, outlet), Catalyst layer temperature (entrance-side side, outlet side), reaction tank wall temperature

JP11-79702-A



Column:

Methanol Water Methanol Water Air

【 0 0 5 9 】

【発明の効果】

本発明によれば、改質触媒を高活性状態に維持し、長期間に渡り高能率でメタノールの改質を行なうことができるメタノールの改質方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

実施形態例 1 における、改質反応操作時間と、改質率及び触媒層温度の関係を示す線図。

【図 2】

実施形態例 1 における、再生操作時の前後における触媒層の温度変化を示す線図。

【図 3】

実施形態例 1 における、改質装置の説明図。

【図 4】

実施形態例 2 における、メタル

[0059]

[ADVANTAGE OF THE INVENTION]

According to this invention, modification catalyst can be maintained in the highly active state, and modification method of methanol which can perform modification of methanol by high-efficiency over long period of time can be provided.

[BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS]

[FIG 1]

Diagram which shows relation of modification-reaction operation time in Embodiment 1, and quality improvement rate and catalyst layer temperature.

[FIG 2]

Diagram which shows temperature change of catalyst layer of back and front at the time of reproduction operation in Embodiment 1.

[FIG 3]

Explanatory drawing of improver in Embodiment 1.

[FIG 4]

Explanatory drawing of metal carrier catalyst in

JP11-79702-A

THOMSON

DERWENT

担体触媒の説明図。

Embodiment 2.

【図 5】

実施形態例 2 における、改質反応操作時間と、改質率及び触媒層温度などの関係を示す線図。

【FIG. 5】

Diagram which shows relations, such as modification-reaction operation time in Embodiment 2, and quality improvement rate, catalyst layer temperature.

【図 6】

実施形態例 3 における、改質反応操作時間と、改質率及び触媒層温度などの関係を示す線図。

【FIG. 6】

Diagram which shows relations, such as modification-reaction operation time in Embodiment 3, and quality improvement rate, catalyst layer temperature.

【符号の説明】

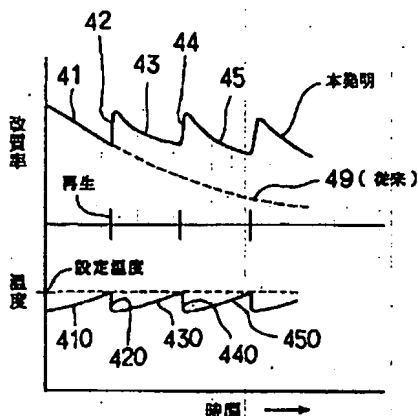
1... 反応タンク,
 11... 触媒層,
 20... メタノールと水の混合液,
 3... コントローラ.

【DESCRIPTION OF SYMBOLS】

1... reaction tank, 11... catalyst layer, 20... liquid mixture of methanol and water, 3... controller.

【図 1】

【FIG. 1】



top vertical axis: quality improvement rate

41-45: This invention

49: (Conventionally)

JP11-79702-A

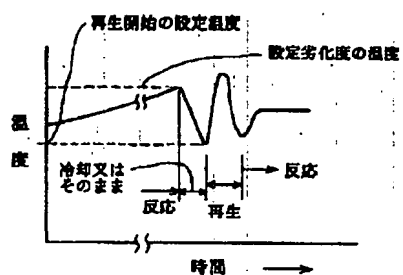
THOMSON

DERWENT

first increment: Reproduction
 bottom vertical axis: Temperature
 horizontal axis: Time
 dotted line: Setting concentration

【図 2】

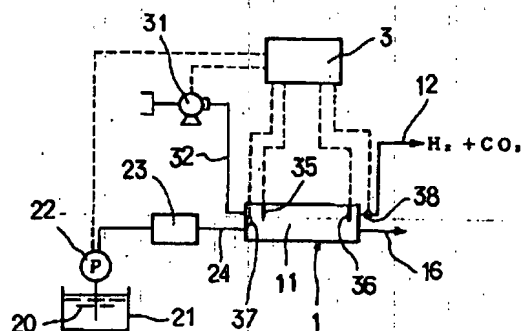
[FIG. 2]



Fixed temperature of reproduction start
 Temperature cooling of the degree of setting degradation or as it is
 Reaction Reproduction Reaction
 vertical axis: Temperature
 horizontal axis: Time

【図 3】

[FIG. 3]

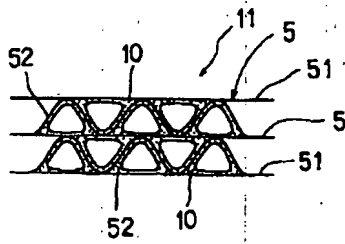


JP11-79702-A

THOMSON
——TM
DERWENT

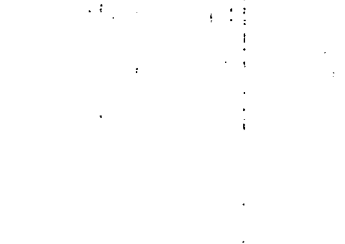
【図 4】

[FIG. 4]



【図 5】

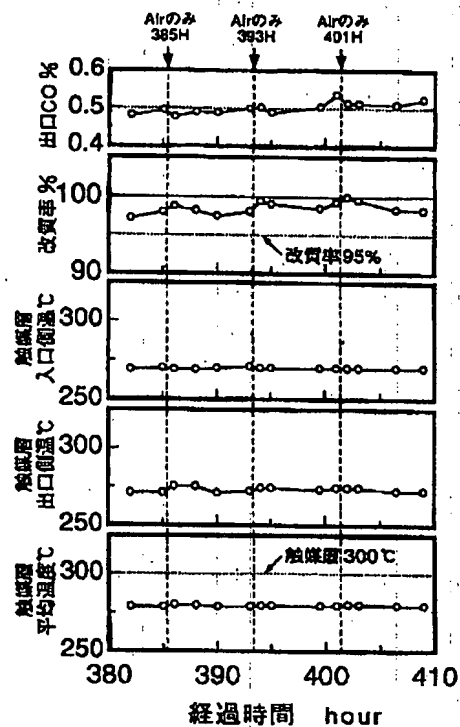
[FIG. 5]



JP11-79702-A

THOMSON

DERWENT



Only Air

95% of quality improvement rates

Catalyst layer 300 degrees Celsius

Vertical axis: Outlet, Quality improvement rate, Catalyst layer entrance-side temperature, Catalyst layer outlet side temperature, Catalyst layer mean temperature

Horizontal axis: Elapsed time

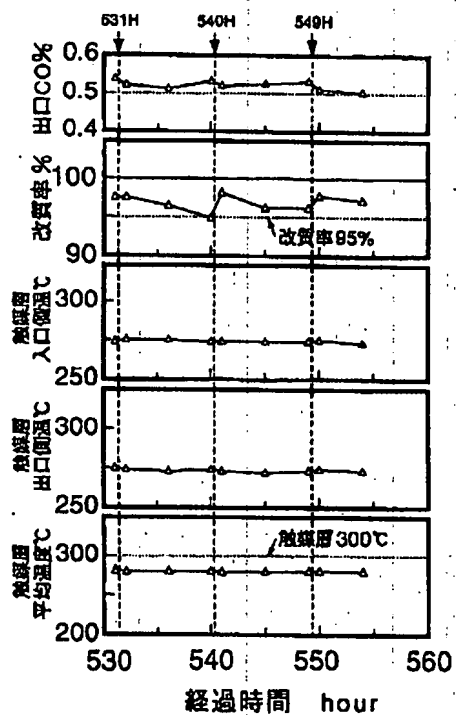
【図 6】

[FIG. 6]

JP11-79702-A

THOMSON

DERWENT



95% of quality improvement rates
 Catalyst layer 300 degrees Celsius

Vertical axis: Outlet, Quality improvement rate, Catalyst layer entrance-side temperature, Catalyst layer outlet side temperature, Catalyst layer mean temperature

Horizontal axis: Elapsed time

JP11-79702-A



DERWENT TERMS AND CONDITIONS

Derwent shall not in any circumstances be liable or responsible for the completeness or accuracy of any Derwent translation and will not be liable for any direct, indirect, consequential or economic loss or loss of profit resulting directly or indirectly from the use of any translation by any customer.

Derwent Information Ltd. is part of The Thomson Corporation

Please visit our home page:

["WWW.DERWENT.CO.UK"](http://WWW.DERWENT.CO.UK) (English)

["WWW.DERWENT.CO.JP"](http://WWW.DERWENT.CO.JP) (Japanese)

PTO 2004-0724

S.T.I.C. Translations Branch

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-79702

(43) 公開日 平成11年(1999) 3月23日

(51) Int.Cl.⁶ 識別記号

C 01 B 3/38

B 01 J 23/80

38/12

H 01 M 8/06

F I

C 01 B 3/38

B 01 J 23/80

38/12

H 01 M 8/06

M

Z

G

審査請求 未請求 請求項の数 1 F D (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平9-255897

(22) 出願日 平成9年(1997) 9月3日

(71) 出願人 000003809

株式会社豊田中央研究所

愛知県愛知郡長久手町大字長瀬字横道41番
地の1

(72) 発明者 長野 進

愛知県愛知郡長久手町大字長瀬字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

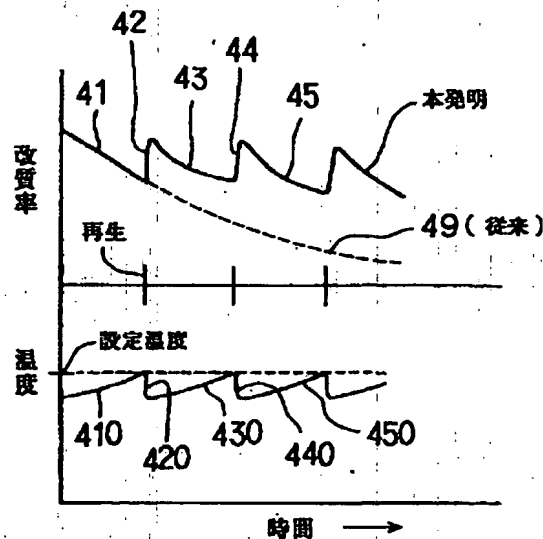
(74) 代理人 弁理士 高橋 祥泰

(54) 【発明の名称】 メタノールの改質方法

(57) 【要約】

【課題】 改質触媒を高活性状態に維持し、長期間に渡り高効率でメタノールの改質を行なうことができるメタノールの改質方法を提供すること。

【解決手段】 改質触媒の存在下で、メタノールの改質反応操作を行なうことにより水素ガスと炭酸ガスとを含有する改質ガスを製造する方法において、上記改質触媒が所定の設定劣化度に達した際には、上記改質触媒に対して空気を供給してその再生を図る再生操作を行ない、その後再び上記改質反応操作を行ない、かかる改質反応操作と再生操作とを繰り返して改質ガスを製造する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 改質触媒の存在下で、メタノールの改質反応操作を行なうことにより水素ガスと炭酸ガスとを含有する改質ガスを製造する方法において、上記改質触媒が所定の設定劣化度に達した際には、上記改質触媒に対して空気を供給してその再生を図る再生操作を行ない、その後再び上記改質反応操作を行ない、かかる改質反応操作と再生操作とを繰り返して改質ガスを製造することを特徴とするメタノールの改質方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【技術分野】本発明は、水素燃料電池、各種有機化合物の水素化、或いは各種工業用等に用いられる水素ガスを製造するためのメタノールの改質方法、特にそれに用いる改質触媒の賦活、再生方法に関する。

【0002】

【従来技術】メタノール改質方法は、近年、特に自動車搭載用の水素燃料電池に適用すべく、種々の研究開発が行なわれている。メタノール改質方法は、気相によりメタノールと水とを改質触媒の存在下で反応させる改質反応操作を行ない、水素ガスと炭酸ガスとからなる改質ガスを製造する方法である。

【0003】そして、上記改質触媒としては、酸化銅(CuO)と酸化亜鉛(ZnO)とアルミナ(Al₂O₃)とからなる混合酸化物が用いられている。また、上記改質反応操作は、通常200~300℃で行なわれる。また、上記従来の改質方法においては、一般に上記改質反応操作の初期は改質触媒の活性が大きいために比較的低温度で反応を行ない、活性低下と共に反応温度を上昇させている。

【0004】

【解決しようとする課題】しかしながら、このような昇温方式を採用すると、高温になるに従って改質触媒の破砕が生じ易く、そのため触媒層に目づまりが発生して、触媒層内の圧力損失が大きくなる。そのため、かかる圧力損失により、生産効率が低下する。また、上記昇温操作に伴い、大きな加熱エネルギーを必要とする。

【0005】そこで、従来は、かかる生産効率、総合熱効率、それに伴うコストアップを考慮して、適当な段階で改質触媒を交換している。しかし、かかる改質触媒交換のためには、反応タンクからの古い改質触媒の取り出し、清掃、反応タンクへの新しい改質触媒の充填等に長期間を必要とする。また、その間、改質反応操作は全く行なえず、改質ガスを製造することができない。かかる状態では、例えばメタノール改質装置を自動車に搭載して、それから得られる水素ガスを水素燃料電池に使用する場合、自動車使用に大きな障害となる。

【0006】かかる問題を解決するために、特開昭62-36001号公報では間欠的に燃料ガス、改質ガスと酸素を触媒中に20時間にわたり共存させ、活性を回復

する方法を提案している。しかし、この場合には、改質反応中に酸素が共存しても、劣化を止めることはできなかった。これについては、後述の実施例4で示す。

【0007】また、特開平4-200640号公報では、改質触媒を120℃~650℃にて分子状酸素濃度5モル%以下の雰囲気に付することを提案している。また、特開平9-75734号公報では、改質触媒を(1)水素含有ガスによる前処理、(2)酸素含有ガスによる酸化処理、及び(3)還元性ガスにより再生処理をすること提案している。しかしながら、上記2者の処理をするには、酸素濃度や水素濃度を規定した特別のガス供給装置をもつ必要が有る。

【0008】また、上記3つの公報に示される方法においては、いずれの実施例でも、再生処理に、最低10分、ほとんどの場合10~30時間を要している。また、これらの方法は、改質率をガスクロマトグラフなどにより測定するのみであり、劣化度検出手段を有していない。このように、上記方法は、特別のガス供給装置や、再生処理に長時間を要し、容易な劣化度検出手段をもたないため、高い改質率を維持しにくく、自動車用など移動用はもとより、定置用でも使用しにくい。

【0009】本発明はかかる従来の問題点に鑑みて、改質触媒を高活性状態に維持し、長期間に渡り高効率でメタノールの改質を行なうことができるメタノールの改質方法を提供しようとするものである。

【0010】

【課題の解決手段】本発明は、改質触媒の存在下で、メタノールの改質反応操作を行なうことにより水素ガスと炭酸ガスとを含有する改質ガスを製造する方法において、上記改質触媒が所定の設定劣化度に達した際には、上記改質触媒に対して空気を供給してその再生を図る再生操作を行ない、その後再び上記改質反応操作を行ない、かかる改質反応操作と再生操作とを繰り返して改質ガスを製造することを特徴とするメタノールの改質方法にある。

【0011】本発明において最も注目すべき点は、改質触媒が所定の活性度まで劣化した場合には改質触媒に対して空気を供給して、その賦活、再生を図り、その後再び改質反応を行ない、これを繰り返すことである。

【0012】次に、本発明の作用効果につき説明する。本発明においては、後に詳述することく、上記改質反応操作中に改質触媒が劣化し、その活性が所定の設定劣化度に達したときに、改質反応操作を一旦中止して、改質触媒に対して、空気を供給する再生操作を行なう。これにより、改質触媒は再び当初とほぼ同程度の活性に再生される。

【0013】そこで、再び改質反応操作を行なう。そして、この改質反応操作中に再び上記設定劣化度に達したときには、上記と同様の再生操作を行なう。そのため、改質触媒は、常に高活性状態に維持され、長期間に渡り

高能率でメタノールの改質を行なうことができる。

【0014】また、改質触媒の存在下で、気相によりメタノールと水とを反応させる改質反応操作を行なうこと又は、メタノールと水と空気とを反応させる改質反応操作を行なうことにより水素ガスと炭酸ガス、又は水素ガスと炭酸ガスと窒素ガスとを含有する改質ガスを製造する方法において、上記改質触媒が所定の設定劣化度に達した際には、上記改質触媒に対して空気を供給してその再生を図る再生操作を行ない、その後再び上記改質反応操作を行ない、かかる改質反応操作と再生操作とを繰り返して改質ガスを製造するメタノールの改質方法がある。この場合にも上記と同様の効果を得ることができ

る。

【0015】次に、上記改質方法を行なう際の好ましい態様につき、説明する。まず、上記設定劣化度を検出するために、劣化度検出手段を具備することが好ましい。これにより、設定劣化度を自動的に検出することができ

る。

【0016】次に、上記劣化度検出手段としては、温度、CO濃度、メタノール濃度、水素濃度、CO₂濃度、H₂O濃度、ガス流量のいずれか1種類以上を検出する手段が好ましい。また、劣化度検出手段としては、温度、CO濃度、メタノール濃度、水素濃度、CO₂濃度、H₂O濃度、ガス流量のいずれか1種類以上を検出する手段を具備し、かつ改質触媒の入り口側と出口側の比により劣化度を決定する手段を有することが好ましい。

【0017】更に、劣化度検出手段としては、温度、CO濃度、メタノール濃度、水素濃度、CO₂濃度、H₂O濃度ガス流量のいずれか1種類以上を検出する手段を具備し、かつ、検出された値を劣化度とし、この劣化度と設定劣化度との比をとり、設定劣化度に達するまでの期間の比例予測に基づいて再生操作の時期を決定する手段を有することが好ましい。

【0018】更に、劣化度検出手段としては、温度、CO濃度、メタノール濃度、水素濃度、CO₂濃度、H₂O濃度、ガス流量のいずれか1種類以上を検出する手段を具備し、改質触媒の入り口側と出口側の比と設定値を比較し、設定劣化度に達するまでの期間の比例予測に基づいて再生時期を決定する手段を有することが好ましい。

【0019】次に、上記改質触媒としては、金属またはコーゼライト系セラミックを担体とし銅、亜鉛、アルミニウム、クロムのいずれか一つまたは二つ以上の混合酸化物を主成分とする改質触媒成分を担持したものであることが好ましい。

【0020】また、改質触媒としては、金属またはコーゼライト系セラミックを担体とし銅、亜鉛、アルミニウム、クロムのいずれか一つまたは二つ以上の混合酸化物を主成分とする改質触媒物質を担持し、劣化度検出手

段として、改質触媒入り口側と出口側温度および出口CO濃度を測定し、入り口側と出口側の温度に対応した出口CO濃度の設定値と比較し、設定劣化度に達する期間の比例予測に基づき再生時期を決定する方法を採ることが好ましい。この場合には、触媒のシンタリングといった再生不可能な劣化が生じた場合にも出口CO濃度を一定値に保つという効果が得られる。

【0021】次に、本発明において、上記改質触媒の触媒成分としては、例えばCuOとZnOとAl₂O₃とからなる混合酸化物、銅、クロム、亜鉛を担持したものや、それらの酸化物等がある。また、改質触媒の構造としては、触媒成分単独でペレットやタブレットの形状に作成された単独触媒がある。また、上記改質触媒は、ステンレススチール等の金属をハニカム状等の立体形状に構成した金属担体に、上記混合酸化物等の触媒成分を担持させた担持触媒がある(図4参照)。

【0022】本発明は、上記単独触媒、担持触媒いずれの場合にも適用することができる。なお、後者の担持触媒は、熱容量が小さいため始動性に優れている。また、反応ガス(メタノール+水のガス)と改質触媒との接触面積が大きく取れるため、生産効率も優れ、また触媒層の単位体積当りの重量も軽量である。また、この場合には改質反応操作時のメタノール基準液空間速度は、例えば2~7/時と大きく、生産性が高い。なお、前者の単独触媒の場合には、上記空間速度は、約0.3~1.0/時と小さい。

【0023】上記設定劣化度とは、長時間の改質反応操作中に触媒活性が低下したため上記再生操作を行なう必要が生じた触媒活性度をいう。該設定劣化度は、例えば触媒層における温度が180~320℃のある設定温度に上昇した時点とする。これは、通常、改質反応操作は180~320℃において行なうため、その改質反応操作温度よりも0.1~140℃高い温度を設定劣化度とするためである。

【0024】また、上記設定劣化度は、出口CO濃度を測定することによって定めることもできる。この場合には、例えば、CO濃度が0.01~2%の間のいずれかのCO濃度に達した時点を設定劣化度とする。COは、例えば、本発明のメタノール改質方法を低温型燃料電池(固体高分子電解質型燃料電池やリン酸型燃料電池)の水素源として利用する際、燃料電池の電極触媒の被毒物質となるため、できるだけ低く抑える必要がある。

【0025】本発明の改質方法の後処理として改質ガス中のCOを低減する方法としては、水性ガスシフト反応、またCOを選択的に酸化したり、メタン化する方法がある。しかし、いずれにしても、反応器をコンパクトにし、かつ燃料電池に供給するCO濃度を十分に低減するためには、改質時において、できるだけCO濃度を低減しておく必要がある。このようにCO濃度を設定劣化度として選択することは、燃料電池システムなどに本発

明を適用する際に適当である。

【0026】また、上記設定劣化度は、改質反応操作時における改質率、即ちメタノールの何%が水素ガスに改質されたかを測定することによって定めることもできる。この場合には、例えば、改質率が80~99.9%の間のいずれかの改質率に達した時点を設定劣化度とする。

【0027】上記改質率は、触媒出口における、水素濃度、CO₂濃度、メタノール濃度、H₂O濃度、ガス流量のいずれか一つを測定することでも検知できる。即ち、既知であるメタノールと水の供給量とあらかじめ測定しておいた水素濃度、CO₂濃度、メタノール濃度、H₂O濃度、ガス流量のいずれか一つまたは二つ以上の量と、改質率の関係から簡易的に改質率を求めることができる。

【0028】改質反応操作中の温度やCO濃度、又は簡易な改質率による設定劣化度の設定は、温度や各種濃度のいずれか、又はガス流量により検知できるため、応答性に優れている。一方、全てのガス成分を測定して改質率を求める場合には、実質的な改質程度により設定劣化度を設定することができる。

【0029】次に、上記再生操作における空気の供給は、触媒層におけるガス空間速度を200~800/時とすることが好ましい。なお、この空間速度は、25℃の空気をを用いた場合の値である。200/時未満では再生操作に長時間を要し、800/時を越えると、次に示すごとく、改質触媒の表面温度が上昇し過ぎて、改質触媒表面がシンタリング（焼結）を起こして活状能力が低下してしまうおそれがある。後述の実施例では、この範囲で空気供給したが、320℃を越えないならば空気を増量し、反応を早めてもよい。

【0030】即ち、上記再生操作時には、空気の供給によって、改質触媒の温度が上昇する。これは、改質反応操作中に改質ガスの水素ガスによって一旦Cu等に還元されていた触媒成分が上記空気中の酸素と反応して酸化物に再生され、その時の反応熱によって上昇するためと考えられる。

【0031】そこで、この改質触媒の温度上昇を検知し、再生操作時における触媒層の温度が一定値に達したところで空気の供給、即ち再生操作を中止する。上記温度の上限は、450℃が好ましく、更に好ましくは320℃である。これよりも、高温度になると、改質触媒の表面がシンタリングを起こし、触媒性能が劣化するおそれがある。

【0032】上記再生操作時における空気の供給は、改質反応操作を中止した直後に行なうことが好ましい。これにより、再生操作を高温下（180~320℃）において、開始することができ、再生操作を効率的に行なうことができる。また、再生操作は、改質反応操作中止後、例えば窒素（N₂）ガスを供給して触媒層中の反応

ガス、改質ガスをバージした後、空気を供給することにより行なうこともできる。この場合には、触媒層に残留した改質ガス又はメタノールの酸化による発熱を柔らげる効果が得られる。また、再生操作を効率的に行なうため、空気供給の開始時には触媒層の温度は100~450℃であることが好ましく更に好ましくは180~300℃の範囲である。

【0033】以上は、改質触媒が所定の設定劣化度に達した際の再生操作について述べたが、本発明のメタノール改質ガスを自動車搭載用の改質装置に適用する場合には、上記再生操作は、例えば夜間等、自動車運転の終了時に短時間行なうこともできる。これにより、翌朝は、常に高活状状態の改質触媒による改質反応操作を行なうことができる。また、給油時などシステム停止時に短時間で再生させ、次回始動時には、高活状状態の改質触媒による改質反応操作を行なうこともできる。

【0034】

【発明の実施の形態】

実施形態例1

本発明の実施形態例にかかるメタノールの改質方法につき図1~図3を用いて説明する。本例のメタノールの改質方法は、図2、図3に示すごとく、改質触媒11の存在下で、気相によりメタノールと水とを反応させる改質反応操作を行なうことにより水素ガスと炭酸ガスとからなる改質ガスを製造する方法である。

【0035】そして、上記改質反応操作中に上記改質触媒11が所定の設定劣化度、例えば設定温度に達した際（図2）には、上記改質触媒11に対して空気を供給してその再生を図る再生操作を行ない、その後再び上記改質反応操作を行ない、かかる改質反応操作と再生操作とを繰り返して改質ガスを製造する。

【0036】以下、上記改質方法につき、詳細に説明する。まず、図3は、上記改質方法に用いるメタノール改質装置の概略説明図である。本装置は、改質触媒11を充填した反応タンク1と、該反応タンク1にポンプ2、2、気化器23、原料パイプ24を介して接続した溶液タンク21と、上記反応タンク1に空気パイプ32を介して接続したブローワー31とを有する。また、反応タンク1の下流側には改質ガスを送出する改質ガスパイプ12、バージパイプ16を有する。反応タンク1は、外壁をヒータ加熱して、改質触媒11に熱供給する。

【0037】また、上記反応タンク1内の温度又はCO濃度など各種濃度、又はガス流量を検出して、上記パイプ22又はブローワー31を運転制御するコントローラ3を有する。また、該コントローラは反応タンク1内に配置した触媒層入口側温度センサ35、触媒層出口側温度センサ36、又は入口側濃度センサ又はガス流量センサ37出口側濃度センサ又はガス流量センサ38を有する。

【0038】上記改質装置により、上記改質方法を行な

う場合につき例示すると、まず反応タンク1には溶液タンク21内のメタノール及び水の混合液20をポンプ22により反応タンク1内の改質触媒11に供給する。このとき、上記混合液は約300℃に加熱した気化器23により気化され、原料パイプ24よりガス状態で送入される。反応タンク1の外壁は約290℃に加熱される。そして、触媒層平均温度約280℃において改質反応操作が行なわれ、水素ガス(H₂)と炭酸ガス(CO₂)とからなる改質ガスは改質ガスパイプ12より送出される。

【0039】このように改質反応操作が行なわれている間に、改質触媒11は徐々に劣化していく。そこで、反応タンク1内の改質触媒11の温度、例えば入口側温度と出口側温度の平均温度が、所定の設定劣化度である例えば285℃に上昇したことを温度センサ35、36がキャッチすると、コントローラ3はポンプ22を停止する。また、これと共に反応タンク1のヒータ加熱を停止し、上記混合液20の供給を停止する。これにより、改質反応操作が中止される。次いで、コントローラ3はブローワ31を作動させて、空気パイプ32を介して、反応タンク1内に空気を送り再生操作を行なう。再生操作時のガスはバージパイプ16より排出する。

【0040】上記の改質反応操作及び再生操作時における、反応タンク1内の温度変化、改質反応操作時の改質率変化の概要を図1に、またその部分拡大説明図を図2に示す。両図に示すごとく、時間と共に改質率が徐々に低下し、改質反応の吸熱量が小さくなり、またこれに伴って反応タンク内の触媒層温度も徐々に上昇する。そして、触媒層温度が設定劣化度として設定した温度(上記285℃)まで上昇したときには上記再生操作を行なう。そして、その後再び改質反応操作を行なう。これにより、図1に示すごとく、改質率は曲線41~45に示すごとく低下、上昇、低下のジグザグ状態を繰り返す。これに伴って、触媒層の温度も曲線410~450に示すごとく、ジグザグ状態を繰り返す。

【0041】また、図2は、再生操作時における触媒層の温度状態を示している。同図に示すごとく、改質反応操作時に温度は徐々に上昇し、設定劣化度である設定温度に達したときには、上記のごとく、混合液20の供給を停止し反応タンク1のヒータ加熱を停止して、再生開始温度まで降温させ、空気を供給する。そのため、上記のごとく酸化反応により、触媒層の温度は上昇する。そこで、本例では、触媒層の温度を上限の320℃以下にコントロールしながら再生操作を行う。そして、再生操作の終了後に再び改質反応操作を行なう。上記のようにして、改質反応操作と再生操作を繰り返す。

【0042】なお、図1には、上記再生操作を行なわなかった場合における改質率の低下状態を点線曲線49で示した。また、上例は、改質触媒として、ハニカム状メタル担体にCuO-ZnO-Al₂O₃からなる触媒成

分を担持した改質触媒(実施形態例2の図4参照)につき示した。

【0043】上記より知られるごとく、本発明の改質方法によれば、改質触媒を高活性状態に維持し、高能率でメタノールの改質を行なうことができる。

【0044】実施形態例2

本例は、図4、図5に示すごとく、実施形態例1に示した改質装置を用いて改質ガスの製造を行なった具体例につき説明する。まず、改質触媒11は、図4に示すごとく、メタル担体5に触媒成分10を担持したものである。メタル担体5は多数の平板51の間にそれぞれ波板52を配置し、両者間を接合したもので、600セル/平方インチのハニカム構造を呈している。

【0045】触媒成分10は上記平板51、波板52の表面に接着された状態にある。上記メタル担体5の平板51、波板52はステンレス鋼板を用いてある。メタル担体に対する触媒成分10の担持量は172g/リットルである。触媒成分は、約42重量%CuO-約47重量%ZnO-約11重量%Al₂O₃からなる。改質反応操作に当っては、まず初めに還元ガスにより、触媒層の平均温度200℃、ガス空間速度2000/時で、4時間還元処理を行なった。その後改質反応操作を行なった。

【0046】改質反応操作においては、メタノール47重量%と水53重量%よりなる混合液を、気化器にて気化させ、これを260~290℃の触媒層内に、メタノール空間速度(LHSV-M)=2h⁻¹で供給した。改質反応操作により得られた改質ガスの組成は、ガスクロマトグラフにより測定した。また、上記改質反応操作においては、設定劣化度として、触媒層入口側温度270℃を設定した。

【0047】そして、触媒層入口側温度が上記設定劣化度である270℃に上昇した時点で、改質反応操作を中止し、直ちに再生操作を行なった。再生操作は約25℃の空気を0.2~0.4リットル/分、即ち空間速度400~800/時で、触媒層内に供給することにより、10分間行なった。また、上記再生操作時には、触媒層の温度が320℃を超えないように、空気供給量を調整した。なお、再生にかかる時間は温度変化から5分以内であった。上記再生操作終了後は、再び上記と同じ改質反応操作を行ない、その後同様の再生操作と改質反応操作を繰り返し行なった。

【0048】図5は、上記改質反応操作、再生操作を繰り返し行なった場合における、触媒層使用開始後380~410時間の間の触媒層温度と改質率とを示している。また、同図の上部には、再生操作を行なった時間を矢印で示してある。また、各空気供給時における改質ガス中のCO濃度、触媒層入口側温度は、表1のようであった。

【0049】

(6)

特開平11-79702

9

10

【表1】

(表1)

| 再生時 (時間) | CO濃度 (%) | | 入口側温度 (℃) | |
|-------------|----------|-------|-----------|-----|
| | 再生前 | 再生後 | 再生前 | 再生後 |
| 385 | 0.494 | 0.477 | 270 | 269 |
| 393 | 0.499 | 0.501 | 271 | 270 |
| 401 | 0.535 | 0.513 | 270 | 270 |

【0050】同図及び表1より知られるごとく、改質反応操作の間、触媒層の温度は約250～310℃に維持され、また改質率は95～100%を保持していることがわかる。また、各再生操作後は改質率が向上することがわかる。

【0051】実施形態例3

本例は、図6に示すごとく、再生操作として、まず窒素ガス(N₂)1リットル/分で、10分間、触媒層のバージを行ない、その後空気を0.2～0.4リットル/分、10分間、触媒層に供給し、更に約12時間後に再*

(表2)

| 再生時 (時間) | CO濃度 (%) | | 入口側温度 (℃) | |
|-------------|----------|-------|-----------|-----|
| | 再生前 | 再生後 | 再生前 | 再生後 |
| 531 | 0.538 | 0.522 | 274 | 275 |
| 540 | 0.533 | 0.520 | 274 | 274 |
| 549 | 0.532 | 0.511 | 274 | 275 |

【0054】同図及び表2より知られるごとく、再生操作はN₂ガスによるバージの後に行ない、また改質反応操作は再生操作の約12時間後に行なっても、高い改質率を長時間維持できることがわかる。また、各再生操作後には、改質率が向上することがわかる。

【0055】なお、上記のN₂ガスはN₂とCO₂又はH₂Oとの混合ガスでもよく、空気中の酸素を原料であるメタノールや改質ガス中の水素、COと酸化反応させて除去することにより、移動用改質器でも容易に使用可能である。

【0056】実施形態例4

本例は表3に示すごとく、まず実施形態例2と同一触媒で同一条件で改質反応を行ない、改質率が87%まで劣化した状態(表中の1)の触媒に特開昭62-36001にならって、燃料ガスのみを供給して改質反応中に、触媒中に空気を導入した。そして、燃料ガスと改質ガス※

10*び改質反応操作を行なった例を示している。

【0052】また、同図の上部には、上記再生操作を行なった時間を矢印で示した。この場合には、設定劣化度として出口CO濃度0.53%を採用している。出口CO濃度が0.53%を越えると上記再生操作を実施した。また、各空気供給時における改質ガス中のCO濃度、触媒層入口側温度は、表2のようであった。

【0053】

【表2】

※と酸素(空気)とを触媒中で30～50分間共存させ後、この燃料ガスと改質ガスと酸素(空気)共存下で改質反応した。この場合の改質率、温度を同表に示す(表中の2と4)。そして、空気を止め、燃料ガスのみを供給した場合の改質率、温度を示す(表中の3と5)。

【0057】表3から明らかなように、燃料ガスと改質ガスと酸素(空気)を触媒中で共存させても再生は起こらず、改質率は回復しない。その後、本発明の再生操作を実施した場合の改質率、温度を同表に示す。改質触媒は、本発明の再生操作を行なうことにより、活性回復し吸熱反応が活発になり触媒層入口温度は低下し、改質率は改質開始初期と同等の99%以上にまで再生している(表中の6と7)。

【0058】

【表3】

(7)

特開平11-79702

11

12

(表3) 酸素共存下での改質特性と再生の有無

| | 供給物 | LHSV-M h ⁻¹ | ガス温度 (°C) | | 触媒層温度 (°C) | | 反応タンク 壁温 (°C) | 出口CO dry.vol. % | 改質率 (%) |
|---|-----------------------------|---------------------------|-----------|-----|------------|-----|------------------|--------------------|------------|
| | | | 入口 | 出口 | 入口側 | 出口側 | | | |
| 1 | メタノール 水 | 2.0 | 299 | 265 | 294 | 272 | 292 | 0.39 | 87 |
| 2 | メタノール 水 空気; 0.15L/min | 2.0 | 301 | 263 | 325 | 268 | 291 | 0.33 | 86 |
| 3 | メタノール 水 | 2.0 | 299 | 267 | 294 | 273 | 291 | 0.38 | 86 |
| 4 | メタノール 水 空気; 0.28L/min | 2.0 | 241 | 257 | 369 | 260 | 293 | 0.35 | 88 |
| 5 | メタノール 水 | 2.0 | 298 | 265 | 297 | 271 | 290 | 0.40 | 85 |
| 6 | メタノール 水 空気; 0.28L/min | 2.0 | 228 | 266 | 314 | 273 | 290 | 0.53 | 99.8 |
| 7 | メタノール 水 | 2.0 | 300 | 261 | 268 | 272 | 289 | 0.47 | 99.2 |

【0059】

【発明の効果】本発明によれば、改質触媒を高活性状態に維持し、長期間に渡り高能率でメタノールの改質を行なうことができるメタノールの改質方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施形態例1における、改質反応操作時間と、改質率及び触媒層温度の関係を示す線図。

【図2】実施形態例1における、再生操作時の前後における触媒層の温度変化を示す線図。

【図3】実施形態例1における、改質装置の説明図。 *

*【図4】実施形態例2における、メタル担体触媒の説明図。

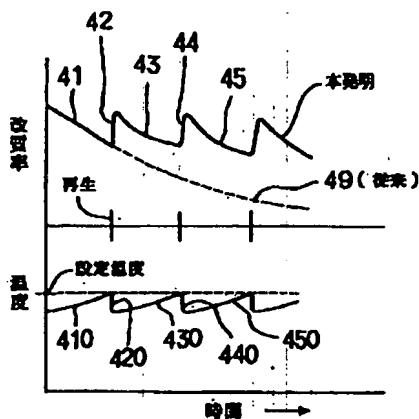
【図5】実施形態例2における、改質反応操作時間と、改質率及び触媒層温度などの関係を示す線図。

【図6】実施形態例3における、改質反応操作時間と、改質率及び触媒層温度などの関係を示す線図。

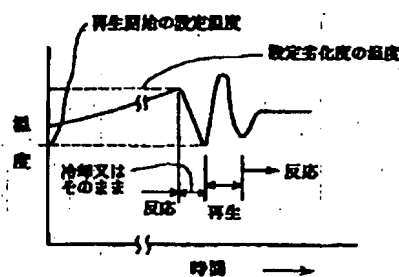
【符号の説明】

- 1... 反応タンク、
- 11... 触媒層、
- 20... メタノールと水の混合液、
- 3... コントローラ、

【図1】



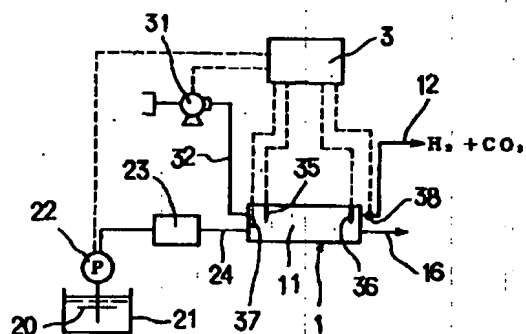
【図2】



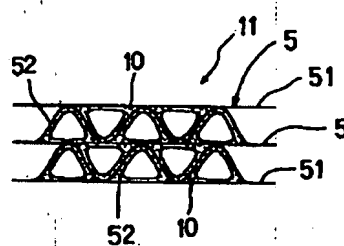
(8)

特開平11-79702

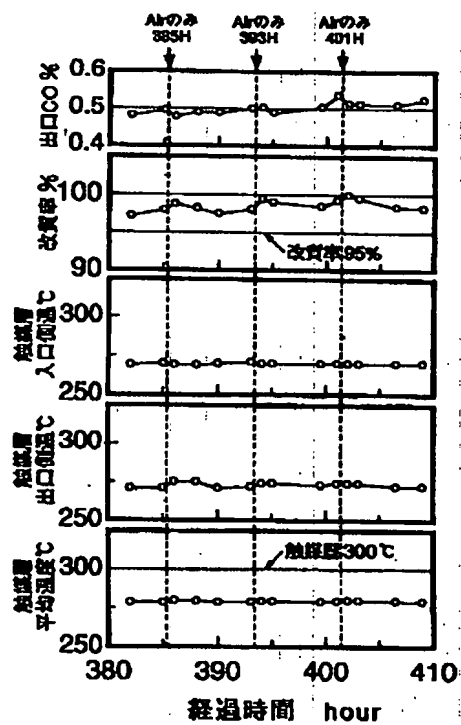
【図3】



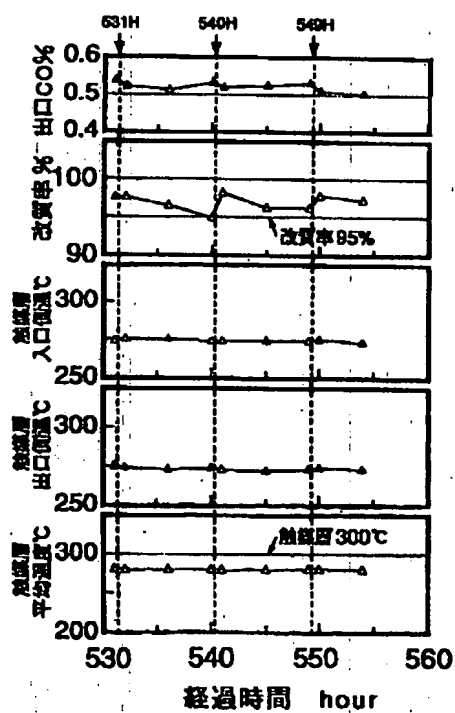
【図4】



【図5】



【図6】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.